

No English title available.

Patent Number: DE10017168

Publication date: 2001-10-11

Inventor(s): BLOCK HANS-DIETER (DE); LEIMKKUEHLER HANS-JOACHIM (DE); SCHAEFER JOHANNES-PETER (DE); RONGE GEORG (DE); STRAUS ULRIKE (DE); MUELLER DIRK (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested
Patent: DE10017168

Application
Number: DE20001017168 20000407

Priority Number
(s): DE20001017168 20000407

IPC
Classification: C01B33/04; B01D3/00

EC
Classification: C01B33/04B, B01J8/04D2D, B01J8/04H

Equivalents: AU6380901, EP1268343, WO0177017

Abstract

Silane is produced in a continuous process by the disproportionation of trichlorosilane in at least 2 reaction areas through which vapour and liquid flow in counter-current, by means of reaction/distillation on catalytically active solid matter under a pressure which ranges between 500 mbar and 50 bar.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 17 168 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 01 B 33/04
B 01 D 3/00

②① Aktenzeichen: 100 17 168.0
②② Anmeldetag: 7. 4. 2000
④③ Offenlegungstag: 11. 10. 2001

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Müller, Dirk, Dr.Dipl.Ing., 51465 Bergisch Gladbach,
DE; Ronge, Georg, Dr.Dipl.Ing., 40549 Düsseldorf,
DE; Schäfer, Johannes-Peter, Dipl.Ing., 51515
Kürten, DE; Leimkkühler, Hans-Joachim,
Dr.Dipl.Ing., 51375 Leverkusen, DE; Strauß, Ulrike,
Dipl.Ing., 47057 Duisburg, DE; Block, Hans-Dieter,
Dr.Dipl.Ing., 51381 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren und Anlage zur Herstellung von Silan
⑤① Silan wird in einem kontinuierlichen Verfahren durch
Disproportionierung von Trichlorsilan in mindestens 2 re-
aktiv/destillativen Reaktionsbereichen, die im Gegen-
strom von Dampf und Flüssigkeit durchströmt werden an
katalytisch wirkenden Feststoff unter einem Druck im Be-
reich von 500 mbar bis 50 bar hergestellt.

DE 100 17 168 A 1

DE 100 17 168 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Silan SiH_4 durch katalytisches Disproportionieren von Trichlorsilan SiHCl_3 zu SiH_4 und Siliciumtetrachlorid SiCl_4 . Gegenstand der Erfindung ist auch eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

[0002] SiH_4 ist ein hervorragend geeignetes Ausgangsmaterial, aus dem, gegebenenfalls nach weiterer Reinigung, durch thermische Zersetzung sehr reines Silicium in Halbleiterqualität abgeschieden werden kann. Der Bedarf an Reinst-Silicium wächst stark und damit der Bedarf an reinem Silan, dessen hervorragende Eignung zur Reinst-Silicium-Erzeugung immer mehr erkannt und genutzt wird.

[0003] Unter den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Silan ist die Erzeugung aus Trichlorsilan durch Disproportionierung wirtschaftlich vorteilhaft. Bekannt ist es, dass Amine, speziell tertiäre Amine und ihre Hydrochloride und quartäre Ammoniumchloride, sowohl in flüssiger (DE 35 00 318 A1) als auch in fester Form, z. B. an feste Träger gebunden, als Katalysatoren die Disproportionierung des Trichlorsilans in wirtschaftlich vorteilhafter Weise beschleunigen. An feste Träger gebundene Amine (US-A-4 701 430, US-A-5 026 533, DE 35 00 318 A1, DE 33 11 650 C2, DE-OS-25 07 864) werden vorzugsweise deshalb eingesetzt, weil damit der Eintrag von verunreinigenden Aminen in die reagierende gasförmig-flüssige Silan-Chlorsilan-Phase vermieden werden kann.

[0004] Die in einigen beschriebenen Verfahren gewählten flüssigen Katalysatoren haben den Nachteil, dass sie über die Zeit langsam aus dem Reaktionsteil ausgetragen werden, da sie niemals vollständig von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden können. Die mitgeschleppten Katalysatormengen führen in nachfolgenden Verfahrensschritten oder in einem Kreislaufsystem auch in vorgeschalteten Verfahrensschritten zu Problemen, weil sie sich an bestimmten Stellen des Systems sammeln können und dort z. B. unerwünschte Reaktionen katalysieren können. Auch gelingt es mit einem flüssigen Katalysator nicht, diesen möglichst gleichmäßig in der Kolonne zu verteilen, sondern er wird sich aufgrund seines spezifischen Dampfdrucks lokal aufkonzentrieren. Dieses Problem wird durch die in DE 35 00 318 A1 vorgeschlagene Verwendung zweier Katalysatoren mit unterschiedlichen Siedepunkten keinesfalls behoben, sondern allenfalls gemindert.

[0005] In der Regel wird die Disproportionierung von Trichlorsilan in mehreren Schritten, beispielsweise in zwei Schritten durchgeführt. Es ist jedoch bereits versucht worden, die Disproportionierung in einem Schritt nach dem Prinzip der Reaktivdestillation ablaufen zu lassen. Die Reaktivdestillation ist durch Kombination von Reaktion und destillativer Trennung in einem Apparat, insbesondere einer Kolonne gekennzeichnet. Durch die fortlaufende destillative Entfernung der jeweils leichtest siedenden Komponente in jedem Raumelement wird stets ein optimales Gefälle zwischen Gleichgewichtszustand und tatsächlichem Gehalt an leichter siedenden Komponenten bzw. leichtest siedender Komponente aufrecht erhalten, so dass eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit resultiert (JP 01 317 114).

[0006] Aus der DE-OS-25 07 864 ist ein Verfahren zur Herstellung von Silan bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man in ein Bett eines im Reaktionsmedium unlöslichen Anionenaustauscherharzes, enthaltend tertiäre Amino- oder quaternäre Ammoniumgruppen an einem Kohlenstoffatom, Trichlorsilan einführt und die Temperatur des Harzbettes so hält, dass Trichlorsilan disproportioniert wird einerseits zu Produkten, die im Bett aufsteigen, und andererseits zu Siliciumtetrachlorid, das kondensiert und zum Ko-

lonnensumpf fließt, und dass man die Temperatur am oberen Teil des Bettes über dem Siedepunkt von Silan und unter dem Siedepunkt von Monochlorsilan hält und das von Chlorsilanen praktisch freie Silan aus dem Bett gewinnt.

[0007] Dieses Verfahren zeichnet sich den anderen bekannten Verfahren gegenüber dadurch aus, dass es

(1) apparativ einstufig ist, also Silan und Siliciumtetrachlorid als gewünschte, angereicherte Produkte von verschiedenen Stellen des gleichen Apparates zu entnehmen gestattet, dass es also mit vergleichsweise geringem apparativen Aufwand und reduziertem Energieeinsatz auskommt, dass es

(2) die Produkte Silan (in Konzentrationen zwischen 96 bis 98% SiH_4) und Siliciumtetrachlorid (in Konzentrationen z. B. zwischen 70 bis 80% SiCl_4) in vergleichsweise hoher Konzentration zu erzeugen gestattet, ohne weitere Hilfsaggregate zu benötigen, dass es

(3) dank des festen unlöslichen Katalysators (im Weiteren katalytisch wirksamer Feststoff genannt) nur minimalen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Katalysator in die Reaktionsmischung aufweist und im Vergleich zu den flüssigen löslichen Katalysatoren einen deutlich geringeren Trennaufwand für die Abtrennung der Katalysatoren erfordert und auch die Ansammlung von flüchtigen, flüssigen Katalysatoren an bestimmten Kolonnenteilen strikt vermeidet und dass es

(4) durch das Prinzip der Reaktivrektifikation den Energieaufwand für die Trennung der in den einzelnen Gleichgewichtsstufen der Disproportionierung entstehenden Silane oder Chlorsilane verringert.

[0008] Allerdings besteht ein schwerwiegender Nachteil dieses in der DE-OS-25 07 864 beschriebenen Verfahrens darin, dass der für die Trennung der Silane oder Chlorsilane aufgewendete Energiebetrag vollständig auf einem den Kondensationstemperaturen entsprechenden sehr niedrigen Temperaturniveau abgeführt werden muß. Am Kopf der Kolonne muß nach DE-OS-25 07 864 nämlich eine Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur von Monochlorsilan SiH_2Cl eingestellt werden und im Bereich des Einlaufs von Trichlorsilan SiHCl_3 eine Temperatur, die die Verdampfung des Trichlorsilans ermöglicht. Somit wird die zur Verdampfung der verschiedenen Chlorsilane und des Silans in den einzelnen Abschnitten der Kolonne erforderliche Energie letztlich bei einer Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur des Monochlorsilans abgeführt, also abhängig vom Druck unterhalb von -50°C bis -120°C . Nun ist die Wärmeabfuhr auf niedrigem Temperaturniveau bekanntermaßen aufwendig und mit zusätzlichem Energieverbrauch verbunden und zwar zunehmend, je niedriger die Temperatur des Kühlmediums einzustellen ist.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren sowie eine Anlage zur Herstellung von Silan durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan zu Silan und Siliciumtetrachlorid anzugeben, bei dem die Disproportionierung reaktiv/destillativ an katalytisch wirkenden Feststoffen abläuft und Silan und Siliciumtetrachlorid in vergleichsweise hoher Konzentration gewonnen werden, wobei der für die Trennung der disproportionierten Produkte und deren Kondensation erforderliche Aufwand minimiert ist. Die Wärmeabfuhr soll im wesentlichen bei einem Temperaturniveau erfolgen, bei dem Kühlmittel mit einer Temperatur, die ohne hohen Aufwand erreichbar ist, einsetzbar sind, um den apparativen und energetischen Aufwand zur Kälteerzeugung für die Wärmeabfuhr zur Kondensation der Produkte zu reduzieren.

[0010] Erfindungsgemäß wurde ein kontinuierliches Ver-

fahren zur Herstellung von SiH_4 durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan SiHCl_3 zu Silan SiH_4 und Siliciumtetrachlorid SiCl_4 entwickelt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Disproportionierung in mindestens 2 katalytisch wirkenden Feststoff enthaltenden reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen unter einem Druck im Bereich zwischen 500 mbar bis 50 bar durchgeführt wird, wobei das in einem ersten Reaktionsbereich erzeugte leichter siedende SiH_4 -haltige Produktgemisch im Temperaturbereich von -40°C bis 50°C zwischenkondensiert wird und das dabei nicht kondensierte SiH_4 -haltige Produktgemisch in mindestens einen weiteren reaktiv/destillativen Reaktionsbereich geführt wird.

[0011] Vorteilhaft wird das erzeugte leichter siedende SiH_4 -haltige Produktgemisch im Kopfkondensator teilweise oder vollständig kondensiert.

[0012] Vorzugsweise wird die Disproportionierung in 2 bis 10, besonders bevorzugt in 2 bis 5 und insbesondere bevorzugt in 2 reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen durchgeführt.

[0013] Geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind bekannt und beispielsweise in der DE-OS-25 07 864 beschrieben. Es sind beispielsweise solche Feststoffe geeignet, die an einem Gerüst aus Polystyrol, vernetzt mit Divinylbenzol, Amino- oder Alkylenamino-Gruppen tragen. Als Amino- oder Alkylenamino-Gruppen seien beispielsweise genannt: Dimethylamino-, Diethylamino-, Ethylmethylamino-, Di-n-propylamino-, Di-iso-propylamino-, Di-2-chlorethylamino-, Di-2-Chlorpropylamino-Gruppen und deren Hydrochloride oder aber die durch Methylierung, Ethylierung, Propylierung, Butylierung, Hydroxyethylierung oder Benzylisierung daraus gebildeten Trialkylammonium-Gruppen mit Chlorid als Gegenion. Selbstverständlich können im Fall quartärer Ammoniumsalze oder protonierter Ammoniumsalze auch katalytisch wirksame Feststoffe mit anderen Anionen, z. B. Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Bicarbonat u. a. in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführt werden, eine Umwandlung in die Chloridform ist unter den Reaktionsbedingungen mit der Zeit aber unvermeidbar, was auch für organische Hydroxygruppen gilt. Bevorzugt sind demnach solche Ammoniumsalze, die Chlorid als Gegenion enthalten.

[0014] Als katalytisch wirksame Feststoffe sind beispielsweise auch Feststoffe geeignet, die aus einem Polyacrylsäure-Gerüst, speziell einem Polyacrylamid-Gerüst bestehen, das z. B. über eine Alkylgruppe Trialkylbenzylammonium gebunden hat.

[0015] Eine andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gruppe katalytisch wirksamer Feststoffe sind beispielsweise solche, die an einem Polystyrol-Gerüst, vernetzt mit Divinylbenzol, Sulfonat-Gruppen angebunden haben, denen als Kationen tertiäre oder quartäre Ammoniumgruppen gegenüberstehen.

[0016] Im Regelfall sind makroporöse oder mesoporöse Austauschharze besser als Gelharze geeignet. Weitere geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind beispielsweise solche, die auf einem festen anorganischen Gerüst wie Kieselsäure oder Zeolith angebundene organische Aminogruppen der obengenannten Art, z. B. solche mit einer 3-Siloxypropyldimethylamino-Gruppe, tragen (US-A-4 701 430). Die geeigneten, katalytisch wirksamen Feststoffe werden üblicherweise in Perlförmigkeit eingesetzt.

[0017] Eine Reihe geeigneter katalytisch aktiver Feststoffe sind kommerziell erhältlich.

[0018] Verschiedene geeignete Aktivierungs- und Vorbehandlungsmethoden für diese Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt.

[0019] In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsge-

mäßen Verfahrens wird das SiH_4 -haltige Produktgemisch zur Konzentrationserhöhung des SiH_4 noch vor Kondensation des SiH_4 -Endprodukts vom Gemisch enthaltenen schwerer siedenden Chlorsilanen getrennt. Die Trennung erfolgt entweder bei gleich gehaltenem Druck oder bevorzugt bei einem gegenüber der Zwischenkondensation erhöhtem Druck, so dass die Konzentration des SiH_4 bei höherem Temperaturniveau zu erreichen ist und somit bei höherer SiH_4 -Konzentration eine geringere Produktmenge zu kondensieren ist. Beim Trennen erhaltenes Chlorsilan wird zweckmäßig in einen der reaktiv/destillativen Reaktionsbereiche zurückgeführt.

[0020] Verschiedene Ausgestaltungen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Zeichnungen und entsprechenden Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Zeichnungen zeigen im Einzelnen:

[0021] Fig. 1 Anlage zur Gewinnung von Silan mit zwei reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen, mit Zwischenkondensator und integriertem Verstärkerteil und einem dem Verstärkerteil nachgeschaltetem externen Kopfkondensator zur Kondensation von Silan;

[0022] Fig. 2 Anlage zur Gewinnung von Silan mit zwei reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen, mit Zwischenkondensator, integriertem Verstärkerteil und integriertem Kopfkondensator zur Kondensation von Silan;

[0023] Fig. 3 Anlage zur Gewinnung von Silan mit zwei reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen, mit zwei Zwischenkondensatoren und integriertem Verstärkerteil und einem dem Verstärkerteil nachgeschaltetem externen Kopfkondensator zur Kondensation von Silan;

[0024] Fig. 4 Anlage zur Gewinnung von Silan mit zwei reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen, mit Zwischenkondensator und integriertem Verstärkerteil, einem dem Verstärkerteil nachgeschalteten externen Kondensator, diesem nachgeschalteter Trennkolonne und an der Trennkolonne angeschlossenem Kopfkondensator zur Kondensation von Silan.

[0025] Fig. 5 Ausführung mit extern angeordneten Reaktoren.

[0026] In Fig. 1 ist ein Fließschema einer Anlage zur kontinuierlichen Gewinnung von Silan SiH_4 dargestellt, die eine Reaktionskolonne 1 mit reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen 2 und 7 zur katalytischen Disproportionierung von Trichlorsilan SiHCl_3 aufweist. Die Disproportionierung in den Reaktionsbereichen 2 und 7 erfolgt in Katalysatorbetten, die jeweils aus einer für die Disproportionierungsprodukte durchströmbaren Schüttgutschicht aus Festkörpern aus katalytisch wirksamen Feststoffen bestehen. Statt einer Schüttgutschicht können im Reaktionsbereich auch geeignete Katalysatorkörper vorgesehen sein.

[0027] Das SiHCl_3 wird der Reaktionskolonne 1 über einen Zulauf 3 zugeführt, der in die Kolonne an geeigneter Stelle mündet. Beispielsweise kann der Zulauf in den Abtriebsteil 4, zwischen den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 und den Abtriebsteil 4, in die reaktiv-destillative Reaktionszone 2, in den Zwischenkondensator 6 und/oder in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 7 münden. In den Reaktionsbereichen 2 und 7 wird durch Disproportionierung von SiHCl_3 ein SiH_4 -haltiges, im Reaktionsbereich aufsteigendes dampfförmiges Produktgemisch, und ein SiCl_4 enthaltendes, im Reaktionsbereich abströmendes Flüssigkeitsgemisch gebildet.

[0028] Die aus dem Reaktionsbereich austretende SiCl_4 enthaltende Flüssigkeit wird in der Reaktionskolonne 1 in einen unterhalb der reaktiv/destillativen Reaktionsbereiche 2 und 7 angeordneten destillativen Abtriebsteil 4 eingeführt, unter dem sich ein Sumpfverdampfer 5 befindet, aus dem als Sumpfprodukt Siliciumtetrachlorid SiCl_4 über einen Abfluß

14 abfließt. Über den Wärmetauscher 5 erfolgt der erforderliche Wärmeeintrag in die Reaktionskolonne zur Disproportionierung von SiHCl_3 .

[0029] Für das im Reaktionsbereich 2 aufsteigende SiH_4 -haltige Produktgemisch ist oberhalb der Reaktionsbereiche 2 und 7 ein Zwischenkondensator 6 vorgesehen, in dem durch Teilkondensation von schwerer siedenden Komponenten bei einer Temperatur zwischen -40°C und 50°C , bevorzugt zwischen -5°C und 40°C , die Konzentration von SiH_4 , SiH_3Cl und SiH_2Cl_2 im Produktgemisch erhöht wird. Die Kondensationswärme wird von einem den Zwischenkondensator 6 durchströmenden Kühlmedium abgeführt. Die im Zwischenkondensator 6 nicht kondensierten, leichter siedenden Produktanteile werden zur weiteren Konzentrationserhöhung einem dem Zwischenkondensator in Strömungsrichtung der aufsteigenden Produktanteile nachgeschalteten zweiten reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 7 und anschließend einem Verstärkerteil 8 zugeführt. Im Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 ist der Verstärkerteil 8 oberhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereiches 7 eingesetzt und in die Reaktionskolonne 1 integriert. Der Verstärkerteil kann aber auch außerhalb der Reaktionskolonne angeordnet sein. Das aus dem Verstärkerteil 8 abziehende Produktgemisch wird schließlich vom Kopf der Reaktionskolonne über einen Abzug 9 in einen Kopfkondensator 10 geleitet, dort niedergeschlagen und als erhaltenes SiH_4 -Endprodukt über eine SiH_4 -Produktleitung 11 flüssig abgeführt. Ein Teil des gewonnenen SiH_4 wird über eine Zweigleitung 12 zum Kopf der Reaktionskolonne 1 zurückgeführt. Die Zweigleitung 12 mündet in die Kolonne oberhalb des Verstärkerteils 8.

[0030] Die, bei der Kondensation des SiH_4 im Kopfkondensator 10 als Rest anfallenden, inerten Gasanteile werden vom Kopfkondensator über eine Inertgasleitung 13 abgezogen.

[0031] Erfindungsgemäß wird in der Ausführungsform nach Fig. 1 nach Kondensation des am Kopf der Reaktionskolonne 1 abgezogenen Produkts im Kopfkondensator 10 Silan in einer Konzentration von $>70\%$, bevorzugt $>90\%$, besonders bevorzugt $>98\%$ gewonnen. Dabei erfolgt nach Disproportionierung von SiHCl_3 im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 erfindungsgemäß eine Zwischenkondensation des vom Reaktionsbereich zum Kopf der Reaktionskolonne 1 hin strebenden leichter siedenden SiH_4 -haltigen Produktes. Der Zwischenkondensator 6 arbeitet bei Temperaturen, bei denen die Abführung der Kondensationswärme mit einem Kühlmedium noch zwischen -40°C und 50°C möglich ist, bevorzugt zwischen -5°C und 40°C , so dass nur ein anteiliger wesentlich kleinerer, nicht kondensierter Teil des SiH_4 -, SiH_3Cl - und SiH_2Cl_2 -haltigen Produktgemisches dem erfindungsgemäßen zweiten reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 7 und dem mit normalen Einbauten für die Destillation, wie beispielsweise Böden und Packungen ausgestatteten Verstärkerteil 8 zugeführt wird. Nur der aus dem Verstärkerteil strömende Gasstrom ist schließlich im Kopfkondensator 10 bei sehr tiefen Temperaturen zu kondensieren.

[0032] Der Verstärkerteil 8 samt zugehörigem Kopfkondensator 10 kann auch außerhalb der Reaktionskolonne 1 extern angeordnet sein.

[0033] Bei den üblicherweise angewendeten Drücken von 500 mbar bis 50 bar, bevorzugt 1 bis 10 bar, und den gewünschten Reinheiten des Silanprodukts ist der Kopfkondensator 10 unterhalb der Kondensationstemperaturen von $<-40^\circ\text{C}$, meist sogar unter $<-60^\circ\text{C}$ zu betreiben. Durch die Installation rein destillativer Trennabschnitte vor Kondensation des Silan-Endprodukts und das Anordnen eines destillativen Abtriebssteils 4 oberhalb des Sumpfordampfers 5 wird

die eingetragene Energie mehrfach genutzt, und zwar (1) zur Reinigung und Konzentrierung des Silans im Verstärkerteil 8, (2) zur ständigen destillativen Entfernung der bezogen auf die jeweiligen lokalen apparativen Verhältnisse leichter siedenden Zwischenprodukte bzw. Produkte und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen 2 und 7, und (3) zur Reinigung des SiCl_4 im unteren Teil der Reaktionskolonne. Durch den destillativen Abtriebssteil 4 und die dadurch mögliche Reinigung des am Sumpf entnommenen SiCl_4 entsteht ein weiterer Vorteil gegenüber dem aus DE-OS-25 07 864 bekannten Verfahren, weil eine nachfolgende Kolonne zur Reinigung des SiCl_4 entfallen kann und somit auch die für diesen Verfahrensschritt erforderliche Energie eingespart wird.

[0034] Fig. 2 zeigt eine zweite Ausführungsform der Erfindung. Die Reaktionskolonne 1 entspricht im Aufbau im Wesentlichen der Ausführung nach Fig. 1. Alle Apparateile, die analog den Teilen nach Fig. 1 gestaltet sind, werden mit dem gleichen Bezugszeichen angegeben. Abweichend zur bisher betrachteten Ausführung ist bei der Ausführungsform gemäß Fig. 2 der Kopfkondensator 10 nicht extern, außerhalb der Kolonne, angebracht, sondern vielmehr in die Reaktionskolonne 1 integriert. Die Integration des Kopfkondensators 10 in die Reaktionskolonne 1 ist zum einen platzsparend und bietet zum anderen darüber hinaus sicherheitstechnische Vorteile, da der silanhaltige Holdup in der Anlage reduziert wird.

[0035] In Fig. 3 ist als weiteres Beispiel eine dritte Ausführungsform gezeigt. Auch diese Ausführungsform entspricht im Wesentlichen der Ausführung nach Fig. 1. Alle Apparateile, die analog den Teilen nach Fig. 1 gestaltet sind, werden mit dem gleichen Bezugszeichen angegeben. Die Reaktionskolonne 1 ist in der Ausführungsform gemäß Fig. 3 nicht mit einem einzigen, sondern mit zwei Zwischenkondensatoren 6 und 6' ausgestattet. Die Verwendung von zwei oder mehreren Zwischenkondensatoren bietet die Möglichkeit, die Zwischenkondensationswärme auf verschiedenen Temperaturniveaus mit geringen treibenden Temperaturdifferenzen exergetisch vorteilhaft abzuführen.

[0036] Vorteilhaft werden erfindungsgemäß 1 bis 5 Zwischenkondensatoren eingesetzt, vorzugsweise 1 bis 3, besonders bevorzugt 1 bis 2.

[0037] Ein viertes erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel ist in Fig. 4 dargestellt. Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer an die Reaktionskolonne 1 des Ausführungsbeispiels 1 nachgeschaltete Trennkolonne 15 zur weiteren Aufkonzentrierung bzw. Reinigung des silanhaltigen Produktgemisches. Alle Apparateile, die analog den Teilen nach Fig. 1 gestaltet sind, werden mit dem gleichen Bezugszeichen angegeben. Die Trennkolonne 15 ist beim Ausführungsbeispiel nach Fig. 4 dem Kondensator 10 nachgeschaltet, der zwischen Verstärkerteil 8 und Trennkolonne 15 angeordnet ist. Im Kondensator 10 wird das aus dem Verstärkerteil 8 über den Abzug 9 abströmende, nicht kondensierte SiH_4 -haltige Produktgemisch vor Eintritt in die Trennkolonne 15 zumindest zu einem Teil kondensiert, so dass in die Trennkolonne 15 ein an SiH_4 höher aufkonzentriertes Produktgemisch eingeführt wird. Beispielsweise werden mindestens 30% des aus dem Verstärkerteil 8 über den Abzug 9 abströmenden, nicht kondensierten SiH_4 -haltigen Produktgemisches kondensiert. Vom im Kondensator 10 erzeugten Kondensat wird ein Teil über eine Zweigleitung 12 in die Reaktionskolonne 1 oberhalb ihres Verstärkerteils 8 als Rücklauf zurückgeführt. Der übrige Teil des Kondensats wird von einer Flüssigkeitspumpe 16 komprimiert und in einer Druckleitung 17 zur Trennkolonne 15 geführt. Wird im Kondensator 10 nur ein Teil des vom Verstärkerteil 8 abziehenden Produktgemisches kondensiert, wird der Rest über

einen Abzug 13 mittels eines Kompressors 18 abgesaugt und komprimiert über eine Druckleitung 17 in die Trennkolonne 15 eingeleitet. Alternativ kann der Strom 13 auch einer Aufarbeitung zugeführt werden.

[0038] Vom Kopf der Trennkolonne 15 führt ein Abzug 19 zu einem Kopfkondensator 20, aus dem das gewonnene kondensierte und aufkonzentrierte bzw. gereinigte Silan in einer SiH_4 -Produktleitung 21 abgeführt wird. Ein Teil des flüssigen Silans wird in einer Zweigleitung 22 zurück in die Trennkolonne 15 geleitet. Im Kopfkondensator als Rest anfallende inerte Gasanteile strömen über eine Inertgasleitung 23 ab.

[0039] Vom Sumpf 24 der Trennkolonne 15 wird das Sumpfprodukt der Trennkolonne über einen Sumpfabzug 25 abgeführt. Ein Teil des Sumpfprodukts kann, falls gewünscht, über die Zweigleitung 26 in die Reaktionskolonne 1 zurückfließen, ein weiterer Teil wird über eine Rückführung 27 nach Verdampfung im Wärmetauscher 28 in den Sumpfbereich der Trennkolonne 15 zurückgeführt, ein weiterer Teil kann zur Ausschleusung von Verunreinigungen ganz aus der Anlage entnommen werden (29).

[0040] Im Ausführungsbeispiel nach Fig. 4 wird zur Erhöhung der Kondensationstemperatur im Kondensator 10 und zur weiteren Absenkung der bei sehr niedriger Temperatur abzuführenden Kondensationsenergie durch Minderung der Rücklaufmenge gegenüber dem Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 und vollständiges oder teilweises Kondensieren im Kondensator 10 ein flüssiges oder gasförmiges Kopfprodukt mit geringerer Silanreinheit zwischen 25% bis 90% erzeugt. Dieses Kopfprodukt wird dann zur weiteren Reinigung in der nachgeschalteten Trennkolonne 15 getrennt, wobei ein gleicher oder vorzugsweise höherer Druck als in der Reaktionskolonne 1, vorzugsweise 15 bar bis 100 bar, eingestellt ist, so dass die Trennkolonne 15 folglich bei höheren Temperaturen, bezogen auf gleiche Zusammensetzung, arbeitet als die Reaktionskolonne 1. Auch bei dieser Variante kann das Sumpfprodukt der getrennt stehenden Trennkolonne 15 abhängig von den gewählten Betriebsbedingungen Anteile Trichlorsilan, Dichlorsilan und Monochlorsilan enthalten. Das Sumpfprodukt wird über die am Abzug 25 angeschlossene Zweigleitung 26 ganz oder teilweise in die Reaktionskolonne 1 zurückgeführt.

[0041] Die Zulaufmenge oder die Zulaufmengen in die Reaktionskolonne über die Zuleitungen 3 und gegebenenfalls 26, werden gemeinsam oder getrennt, gegebenenfalls nach Vorreaktion in einem Vorreaktor, in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung in den Abtriebsteil 4, zwischen den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 und Abtriebsteil 4, in die reaktiv-destillative Reaktionszone 2, in den Zwischenkondensator 6 und/oder in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 7 geführt.

[0042] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken zwischen 500 mbar und 50 bar, vorzugsweise zwischen 1 bar und 10 bar, besonders bevorzugt zwischen 2 bar und 5 bar, im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit katalytisch wirksamen Feststoffen betrieben. Mit den Drücken werden die Temperaturen im System beeinflusst. Die Temperaturen in den Abschnitten der reaktiv/destillativen Reaktionsbereiche, in denen die Disproportionierung stattfindet, liegen zwischen -10°C und 180°C , vorzugsweise zwischen 20°C und 110°C . Die jeweils einzustellende Temperatur richtet sich nach dem Stabilitätsbereich der eingesetzten katalytisch wirksamen Feststoffe.

[0043] Nachteil der früher beschriebenen Verfahren zur destillativen Abtrennung von reinem Silan bei überlagerter Reaktion ist die große Wärmemenge, die bei der Kondensationstemperatur des Silans bei gegebenem Druck, also z. B. bei -50°C bis -120°C abgeführt werden muß. Die Kondensation bei diesen Temperaturen ist, wie bereits erläutert, wirtschaftlich sehr ungünstig.

Die bei Betrieb ohne Zwischenkondensator abzuführende Wärmemenge liegt in der gleichen Größenordnung wie die am Sumpf der Reaktionskolonne zugeführte Wärmemenge und die für die Wärmeabfuhr aufzubringenden Kosten dürften somit die Kosten für den Wärmeeintrag im allgemeinen deutlich übersteigen. Dies wird durch die erfindungsgemäße Zwischenkondensation größtenteils vermieden. Beispielsweise läßt sich schon bei Verwendung eines 25°C warmen Kühlmediums für die Zwischenkondensation zur Abkühlung des oberhalb des Zwischenkondensators bzw. oberhalb der Zwischenkondensatoren austretenden Gasstromes auf 40°C in Abhängigkeit vom Systemdruck 60% bis 97% der abzuführenden Kondensationswärme bei der Zwischenkondensation abführen, so dass nur noch 3% bis 40% der Kondensationswärme bei Kondensationstemperatur des Silans abgeführt werden müssen. Dennoch gelingt bereits oberhalb des Zwischenkondensators in einer auf den oberen Reaktionsbereich 7 aufgesetzten und/oder in einer getrennten aufgestellten Trennkolonne eine Reinigung des Silans auf vorzugsweise mehr als 90% SiH_4 , besonders bevorzugt mehr als 98% SiH_4 , wobei der zur Kondensation des Silans geeignete Kondensator am Kopf der Trennkolonne mit einer Kühlmitteltemperatur unterhalb der Kondensationstemperatur des Silans betrieben wird.

[0044] Die erfindungsgemäßen Anlagen enthalten in den Reaktionskolonnen vorzugsweise Einbauten, die einen intensiven Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase gewährleisten und gleichzeitig einen intensiven Kontakt zum festen Katalysator erlauben. Aufgrund der Kombination von Stoffübergang und Reaktion wird in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen durch die schnelle Abtrennung entstehender Produkte ein ausreichender Abstand vom jeweiligen chemischen Reaktionsgleichgewicht gewährleistet, so dass die Reaktion stets mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Beispiele für solche Einbauten sind Böden, Packungen oder Füllkörper zum Einbringen heterogener Katalysatoren, wie sie z. B. in folgenden Druckschriften beschrieben sind: EP 670 178 A2, EP 461 855 A2, US-A-5 026 459, US-A-4 536 373, WO 94/08681 A1, WO 94/08682 A1, WO 94/08679 A1, EP 470 655 A1, WO 97/26971 A1, US-A-5 308 451, EP 755 706 A1, EP 781 829 A1, EP 428 265 A1, EP 448 884 A1, EP 640 385 A1, EP 631 813 A1, WO 90/02603 A1, WO 97/24174 A1, EP 665 041 A1, EP 458 472 A1, EP 476 938 A1 und deutsches Gebrauchsmuster 298 07 007.3. Es ist aber auch möglich, den katalytisch wirksamen Feststoff als solchen oder in einer agglomerierten Form auf Destillationsböden auszubreiten. Im Verfahren werden die Verweilzeit, das Volumen des katalytisch wirksamen Feststoffs und die destillative Trennwirkung im Reaktionsbereich auf die Reaktionskinetik und die Stoffübergangskinetik abgestimmt, wobei das Optimum der Parameter stark von den Randbedingungen wie z. B. vom gewählten katalytisch aktiven Feststoff, dem Stoffsystem und den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen abhängt.

[0045] Alternativ kann der katalytisch aktive Feststoff in externe, gegebenenfalls temperierte Reaktoren eingebracht werden, wobei wechselweise die Flüssigphase von der Reaktionskolonne in den Reaktor und von dort zur Stofftrennung wieder zurück in die Reaktionskolonne geführt wird. Zur Entkopplung unterschiedlicher Temperaturen innerhalb der Reaktionskolonne und in externen Reaktoren ist eine Temperierung der Stoffströme zwischen Reaktionskolonne und den Reaktoren möglich.

[0046] In Fig. 5 ist eine erfindungsgemäße Ausführungsform dargestellt, in der die reaktiv/destillativen Reaktions-

bereiche 2 und 7 aus den Fig. 1 bis 4 durch extern angeordnete Reaktoren ersetzt sind. Das aus einem destillativen Teil 30 ablaufende flüssige Gemisch gelangt, gegebenenfalls über Wärmerückgewinnung 31 und Temperierung 32 in einen von oben nach unten oder von unten nach oben durchströmten Reaktor 33 und daraus auf den nächsten destillativen Abschnitt. Die Sequenz "destillativer Abschnitt-Temperierung-Reaktor" läßt sich beliebig oft übereinander anordnen.

[0047] Die in den Reaktionsbereichen der Reaktionskolonnen ablaufende Disproportionierung wird gemäß der Erfindung durch eine rein destillative Abtrennung und Reinigung der an Kopf und Sumpf der Reaktionskolonnen auszuschleusenden Silan bzw. Siliciumtetrachlorid enthaltenden Produkte ergänzt. Die destillative Trennung wird mittels der üblichen Einbauten für die reine Destillation wie Böden, Packungen und Füllkörpern durchgeführt. Für die ablaufende schwerer siedende SiCl_4 -Komponente ist es günstig, durch rein destillative Abtrennung unterhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereiches im unteren Bereich der Reaktionskolonne ein weitgehend aufkonzentriertes Siliciumtetrachlorid mit mehr als 70% SiCl_4 , vorzugsweise mehr 95% SiCl_4 , besonders bevorzugt mehr als 99% SiCl_4 als Sumpfprodukt zu erzeugen und dieses dem Sumpf der Reaktionskolonne zu entnehmen.

Bezugszeichenliste

1	Reaktionskolonne	
2	reaktiv/destillativer Reaktionsbereich	
3	SiHCl_3 -Zuleitung	30
4	destillativer Abtriebsteil	
5	Sumpfabzug	
6, 6'	Zwischenkondensator	
7	reaktiv/destillativer Reaktionsbereich	35
8	destillative Trennzone	
9	Dampfabzug	
10	Kopfcondensator	
11	SiH_4 -Produktleitung	
12	Zweigleitung	40
13	Dampfabzugsleitung	
14	SiCl_4 -Abfluß	
15	Trennkolonne	
16	Flüssigkeitspumpe	
17	Druckleitung	45
18	Kompressor	
19	Dampfabzug	
20	Kopfcondensator	
21	SiH_4 -Produktleitung	
22	Zweigleitung	50
23	Dampfabzugsleitung	
24	Sumpf	
25	Sumpfabzug	
26	Zweigleitung	
27	Rückführung	55
28	Verdampfer	
29	Ausschleusung	
30	Destillationsteil	
31	Wärmerückgewinnung	
32	Temperierung/Wärmetauscher	60
33	Reaktor	

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Silan SiH_4 durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan SiHCl_3 zu Silan SiH_4 und Siliciumtetrachlorid SiCl_4 , **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dis-

proportionierung in mindestens 2, katalytisch wirkenden Feststoff enthaltenden reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen unter einem Druck im Bereich zwischen 500 mbar bis 50 bar durchgeführt wird, wobei das in einem ersten reaktiv/destillativen Reaktionsbereich erzeugte, leichter siedende SiH_4 -haltige Produktgemisch im Temperaturbereich von -40°C bis 50°C zwischenkondensiert wird und das dabei nicht kondensierte SiH_4 -haltige Produktgemisch in mindestens einen weiteren reaktiv/destillativen Reaktionsbereich geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das erzeugte leichter siedende SiH_4 -haltige Produktgemisch im Kopfcondensator teilweise oder vollständig kondensiert wird.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Reaktionsbereichen insgesamt mehrere Zwischenkondensationen auf unterschiedlichen Temperaturniveaus im Bereich von -40°C bis 50°C vorgenommen werden.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in den Reaktionsbereichen 1 bis 10 bar beträgt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenkondensationen bei Temperaturen im Temperaturbereich zwischen -10°C und 50°C erfolgen.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das im Kopfcondensator anfallende Produktgemisch in einer nachfolgenden Aufarbeitung bei einem gegenüber der Disproportionierung erhöhtem Druck getrennt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Chlorsilane aus der Aufarbeitung des im Kopfcondensator anfallenden Produktgemisches zumindest zu einem Teil in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich zurückgeführt werden.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in den Reaktionsbereichen erzeugte leichter siedende Produkt in einer destillativen Trennzone auf einen Silangehalt >50 Gewichts-% aufkonzentriert wird, und das aufkonzentrierte Produktgemisch dem Kopfcondensator zugeführt wird.

9. Anlage zur Herstellung von Silan SiH_4 in kontinuierlicher Weise durch Disproportionierung von Trichlorsilan SiHCl_3 zu Silan SiH_4 und Siliciumtetrachlorid SiCl_4 in einer Reaktionskolonne mit einem Zulauf für SiHCl_3 , sowie mit einem Kopfcondensator, der entweder an die Reaktionskolonne angeschlossen oder in die Reaktionskolonne integriert ist, zur Kondensation von erzeugtem SiH_4 -haltigen Produkt und einem Abzug für kondensiertes SiH_4 am Kopfcondensator, und mit einem Abfluß an der Reaktionskolonne für als Sumpfprodukt anfallendes SiCl_4 , dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskolonne mindestens 2 übereinander angeordnete reaktiv/destillative Reaktionsbereiche aufweist, die Festkörper aus katalytisch wirkendem Feststoff enthaltende, von den Disproportionierungsprodukten und Trichlorsilan durchströmbare Katalysatorbetten aufweisen, und dass zwischen dem unteren der reaktiv/destillativen Reaktionsbereiche und dem Kopfcondensator zumindest ein Zwischenkondensator angeordnet ist, der bei einer Temperatur im Temperaturbereich von -40°C bis 50°C betrieben wird.

10. Anlage nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Zwischenkondensator zwischen 2 übereinan-

derliegenden reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen angeordnet ist.

11. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass im Zwischenkondensator eine Temperatur im Temperaturbereich von -5°C bis 40°C eingestellt ist. 5

12. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem untersten der reaktiv/destillativen Reaktionsbereiche und dem Kopfkondensator mehrere Zwischenkondensatoren angeordnet sind. 10

13. Anlage nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenkondensatoren jeweils oberhalb reaktiv/destillativer Reaktionsbereiche angeordnet sind. 15

14. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dem obersten Zwischenkondensator in Strömungsrichtung des vom Zwischenkondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemisches ein reaktiv/destillativer Reaktionsbereich und ein Verstärkerteil zur Erhöhung der SiH_4 -Konzentration im Produktgemisch nachgeschaltet ist. 20

15. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass dem obersten Zwischenkondensator in Strömungsrichtung des vom Zwischenkondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemisches eine Trennkolonie zur Trennung SiH_4 -haltiger Produktanteile von schwerer siedenden Chlorsilan-Komponenten nachgeschaltet ist. 25

16. Anlage nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonie einem Verstärkerteil gemäß Anspruch 14 nachgeschaltet ist. 30

17. Anlage nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Verstärkerteil und Trennkolonie ein Kondensator angeordnet ist. 35

18. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonie bei einem gegenüber dem Zwischenkondensator erhöhtem Druck arbeitet und das zur Trennkolonie geführte Produkt komprimiert wird. 40

19. Anlage nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass am Sumpfabzug der Trennkolonie eine Zweigleitung angeschlossen ist, die in einen reaktiv/destillativen Reaktionsbereich der Reaktionskolonie mündet. 45

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

Fig. 1

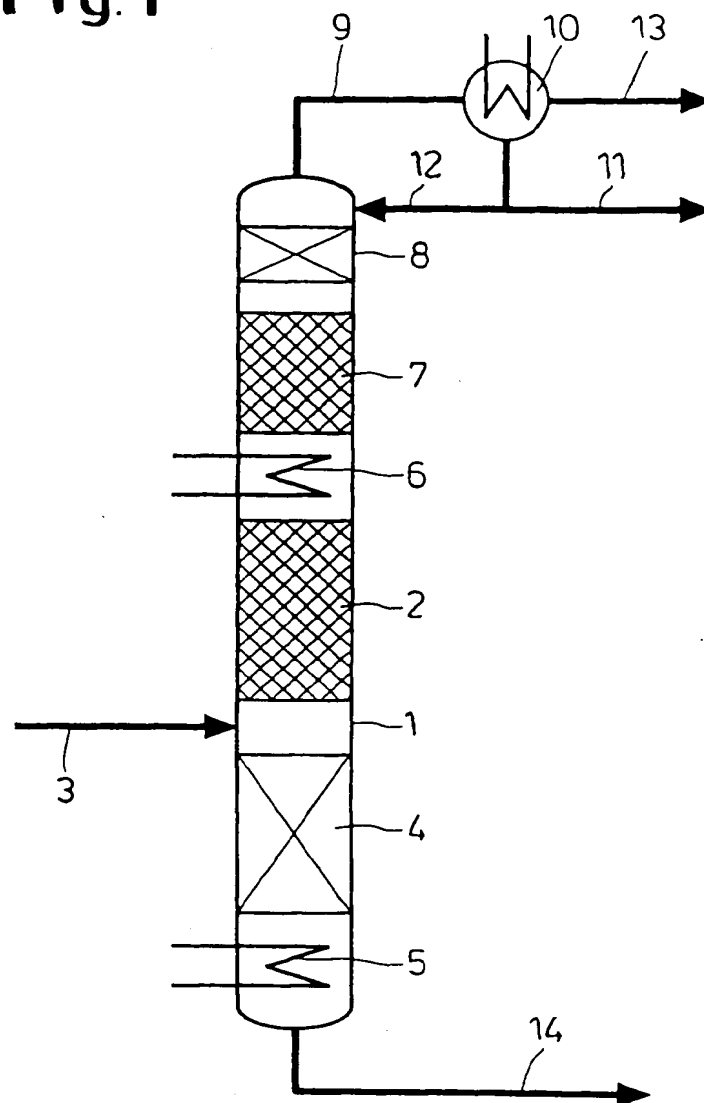


Fig. 2

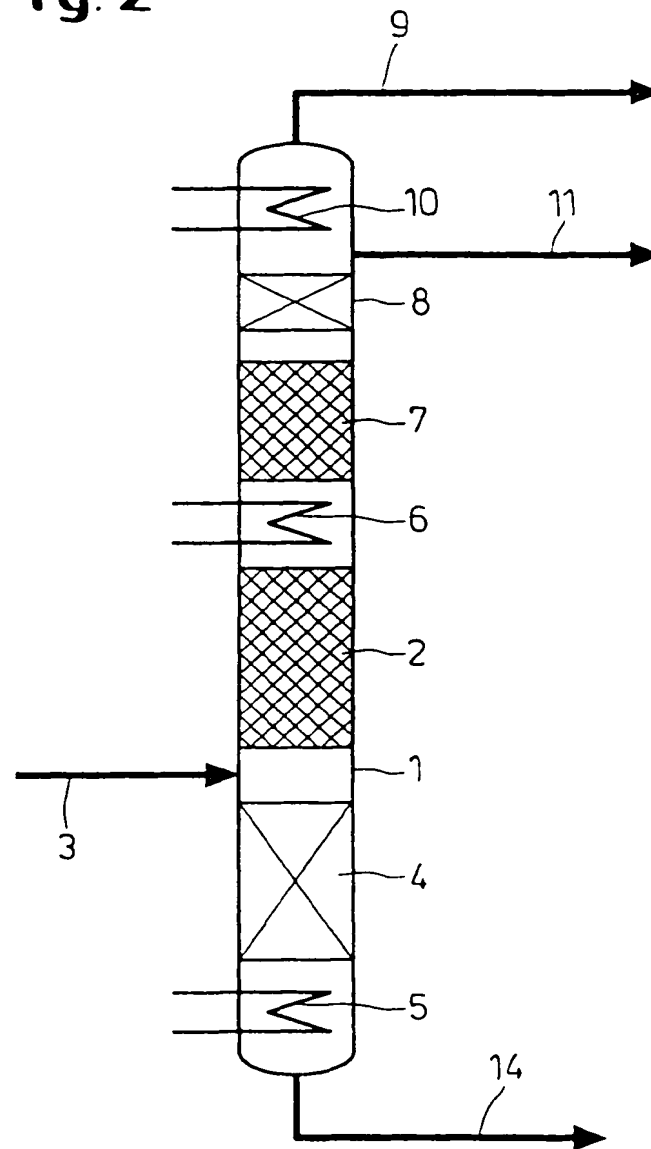


Fig. 3

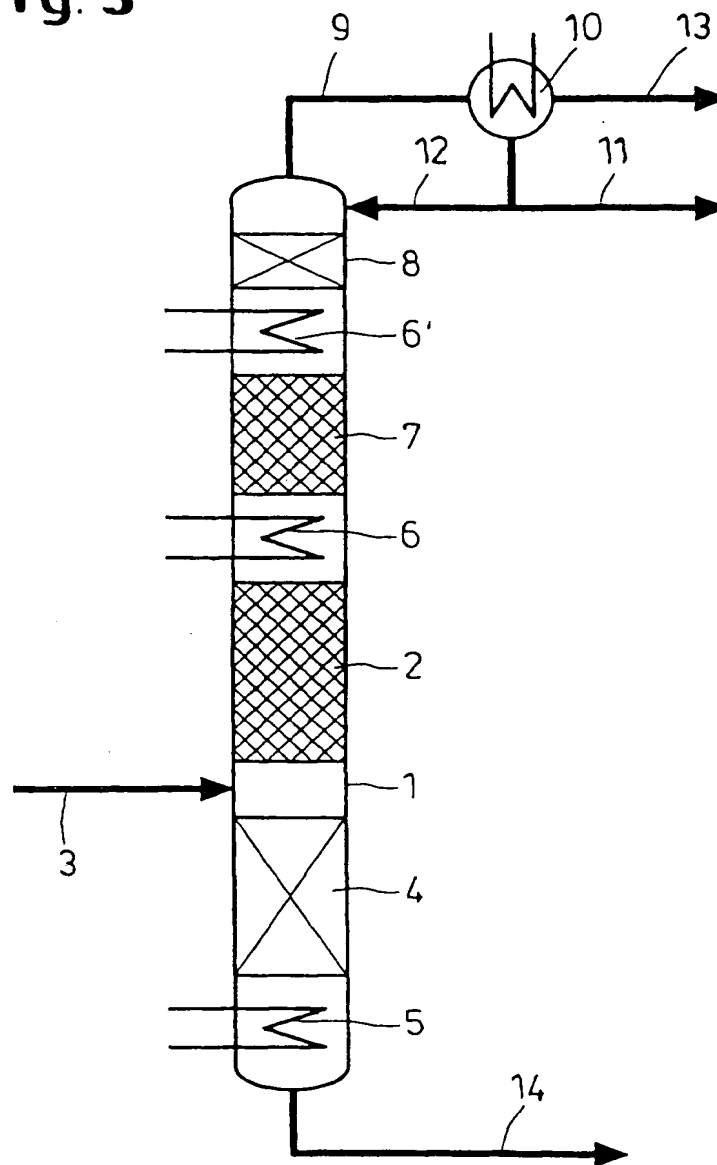


Fig. 4

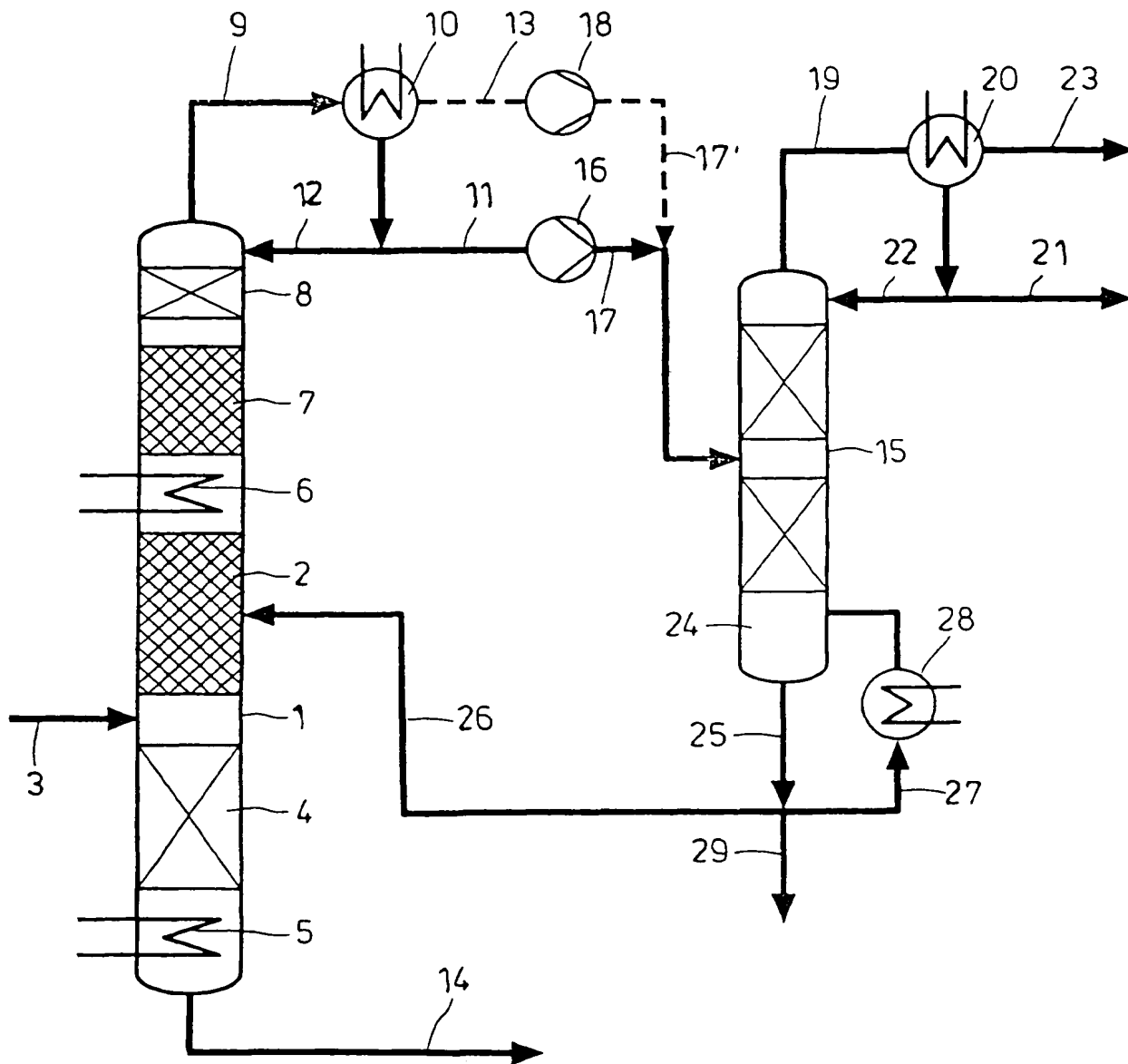


Fig. 5

